

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-105945

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

// C08G 61/12

C08G 65/26

C08J 5/00

(21)Application number : 10-288671

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1998

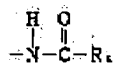
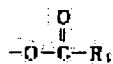
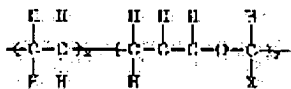
(72)Inventor : ARAI TORU

FUJIKAWA IWAO

SHIBUYA KAZUYUKI

KIYOOKA KOICHI

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM



(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an optical information recording medium having degradability when it is allowed to stand in the natural world by using a degradable polymer having at least one of photodegradability and biodegradability as part or all of the material of at least the substrate of a medium with a light interference layer containing a dye phase on the substrate.

**SOLUTION:** The degradable polymer is preferably an ethylene copolymer of formula I, wherein each of (x) and (y) is the number of repeating units on the condition of  $x+y=100$ , (X) is 50-99.9, (y) is 0.1-50, X is nitrile or a group of formula II, III or IV and each of R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> is H or 1-3C alkyl. The ethylene copolymer is obtained by copolymerizing ethylene and 2-nitrile-3-vinyloxirane, 2-acetyl-3-vinyloxirane, 2-acetoxy-3-vinyloxirane, 2-acetamide-3-vinyloxirane or the like in the presence of a radical

polymerization initiator. A used medium is discarded while suppressing environmental pollution and treatment cost is also reduced.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

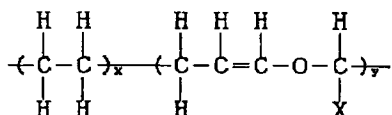
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An optical information recording medium constituted using resolvability polymer which is polymer in which, as for the above-mentioned base, some or all of the material has either [ at least ] photodegradable or biodegradability at least among constructs of an optical information recording medium which have on a base a light interference layer containing a pigment layer.

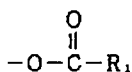
[Claim 2]Resolvability polymer is a following general formula. The optical information recording medium according to claim 1 which is an ethylenic copolymer expressed with [the-izing 1].

[Formula 1]

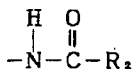


[ — however — x and y express the number of each repeating unit when referred to as x+y=100, and 50-99.9y of x are the values of 0.1-50 — X — a nitrile group and a following general formula [-izing 2] There is nothing. Either of [the-izing 4] is expressed.

[Formula 2]



(however, R<sub>1</sub> expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.) [Formula 3]



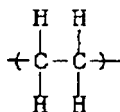
(however, R<sub>2</sub> expresses an alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.) [Formula 4]



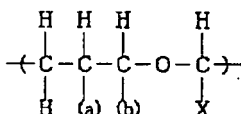
(However, R<sub>3</sub> expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.) ]

[Claim 3]Resolvability polymer is the following substantially. A content of a repeating unit expressed with [the-izing 5] is 50 - 99.9-mol % and a following general formula. The optical information recording medium according to claim 1 which is an ethylenic copolymer in which a content of a repeating unit expressed with [the-izing 6] comprises 0.1 - 50-mol %.

[Formula 5]



\*\* [Formula 6]



[ -- however, a joint hand expressed with (a) and (b) -- mutual -- (a)-(a) (b)-(b) and (a)- not joining together in combination of (b) -- X -- a nitrile group and a following general formula [-izing 2] There is nothing. Either of [the-izing 4] is expressed.

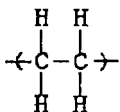
[Formula 2](however, R<sub>1</sub> expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.)

[Formula 3](however, R<sub>2</sub> expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.)

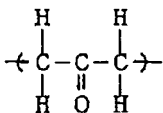
[Formula 4](However, R<sub>3</sub> expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-3.) ]

[Claim 4]Resolvability polymer is the following substantially. A content of a repeating unit expressed with [the-izing 7] is 50 - 99.9-mol % and the following. [-izing 8] And a following general formula Contents of a repeating unit expressed with [the-izing 9] are 0.1 - 40-mol %, and it is the following. [-izing 8] And a following general formula The optical information recording medium according to claim 1 which is an ethylenic copolymer in which the total quantity of [the-izing 9] comprises 0.2 - 50-mol %.

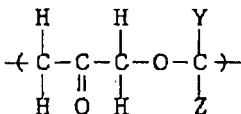
[Formula 7]



\*\* [Formula 8]



\*\* [Formula 9]



(However, Y and Z shall be the same or different substituents, and shall express the alkyl group of the carbon numbers 1-7, respectively)

[Claim 5]The optical information recording medium according to claim 1 which is a vinyl alcohol system polymer in which resolvability polymer has biodegradability.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the optical information recording medium using the material which is easy to disassemble under natural environment so that it may be easy to perform disposal after use.

[0002]

[Description of the Prior Art]Record the data of the picture of a character, a figure, etc., an image, or a sound, and as a means to reproduce, Although the optical disc which has a recording layer which contains for example, pentamethine system cyanine dye as a recording material in which the record and playback corresponding to a laser beam with a wavelength of 770-830 nm are possible is known as a CD-R, From this laser beam, with short wavelength, for example, a 620-690-nm red laser beam. DVD-R (a digital video disk — recordable or a digital versatile disc — recordable) etc. of the optical disc in which high density recording and playback are possible have come to be used as media which bear a future time. Although optical information recording media, such as such a CD-R and DVD-R, provide the recording layer containing coloring matter on a substrate, in addition a reflecting layer, a protective layer, etc. are provided if needed, generally as the substrate, polycarbonate resin is used. The mechanical strength (shock resistance) of polycarbonate resin is large, and it is because it excels in the point which does not break easily when treating an optical disc, and transparency in case laser performs record and playback.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when carrying out discarding treatment of the used optical disc and it abandons under natural environment. There is a problem of the substrate which is hard to disassemble only by neglecting it, and occupies many especially among the whole composition being deficient in the resolvability by available light and the resolvability (biodegradability) by a microorganism when it consists of polycarbonate resin, and remaining as garbage long. When a substance harmful to the gas emitted at the time of combustion in order to avoid this problem, when it is going to carry out incineration processing is contained and it discharges in the atmosphere as it is, it becomes a cause of air pollution and there is a problem from a point of environmental protection. Although recycling the substrate of a used optical disc and using resources effectively is also considered, When resin of the material is reproduced from a used substrate, especially in the case of polycarbonate resin, as for a substrate by the reproduced resin, the outstanding transparency which it originally has is lost remarkably, and there is a problem in transparency as substrates, such as CD-R which performs the record and reproduction which use laser.

[0004]Even if it neglects the 1st purpose of this invention in a nature, there is in providing the optical information recording medium which has resolvability. The 2nd purpose of this invention is to provide the optical information recording medium which lessens generating of a public nuisance and can perform

discarding treatment of a used product. The 3rd purpose of this invention is to provide the optical information recording medium which can reduce the cost of the discarding treatment of a used product. The 4th purpose of this invention is to provide the optical information recording medium which can apply the conventional manufacturing method without a major change.

[0005]

[Means for Solving the Problem] If this invention persons use for a construct of a base and other optical information recording media material which consists of polymer of photodegradable or biodegradability as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve an aforementioned problem, The construct can be decomposed only by neglecting a used optical information recording medium in a nature, and it finds out that a residue can be lessened, and came to carry out this invention. This invention Therefore, (1), The above-mentioned base at least provides an optical information recording medium with which some or all of the material is constituted using resolvability polymer which is polymer which has either [ at least ] photodegradable or biodegradability among constructs of an optical information recording medium which have on a base a light interference layer containing a pigment layer. This invention is (2) and resolvability polymer is a following general formula. An optical information recording medium of the above (1) which is an ethylenic copolymer expressed with [the-izing 1], [Formula 1] [ — however — x and y express the number of each repeating unit when referred to as  $x+y=100$ , and 50–99.9y of x are the values of 0.1–50 — X — a nitrile group and a following general formula [the-izing 2] There is nothing. Either of [the-izing 4] is expressed. [Formula 2] (however,  $R_1$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) [Formula 3] (however,  $R_2$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) [Formula 4] (However,  $R_3$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) ] (3) and resolvability polymer are the following substantially. The content of the repeating unit expressed with [the-izing 5] is 50 – 99.9–mol % and a following general formula. The optical information recording medium of the above (1) which is the ethylenic copolymer in which the content of the repeating unit expressed with [the-izing 6] comprises 0.1 – 50–mol %, [Formula 5]\*\*[Formula 6] [ — however, the joint hand expressed with (a) and (b) — mutual — (a)–(a) (b)–(b) and (a)– not joining together in the combination of (b) — X — a nitrile group and a following general formula [the-izing 2] There is nothing. Either of [the-izing 4] is expressed. [Formula 2] (however,  $R_1$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) [Formula 3] (however,  $R_2$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) [Formula 4] (However,  $R_3$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–3.) ] (4) and resolvability polymer are the following substantially. The content of the repeating unit expressed with [the-izing 7] is 50 – 99.9–mol % and the following. [the-izing 8] And a following general formula The contents of the repeating unit expressed with [the-izing 9] are 0.1 – 40–mol %, and it is the following. [the-izing 8] And a following general formula The optical information recording medium of the above (1) which is the ethylenic copolymer in which the total quantity of [the-izing 9] comprises 0.2 – 50–mol %, [Formula 7]\*\*[Formula 8]\*\*[Formula 9] (however, Y and Z shall be the same or different substituents, and shall express the alkyl group of the carbon numbers 1–7, respectively) — (5) resolvability polymer provides the optical information recording medium of the above (1) which is a vinyl alcohol system polymer which has biodegradability.

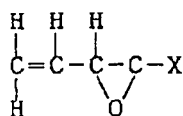
[0006] In this invention, the added-a postscript type tape shape optical information recording medium which has a recording layer of organic coloring matter is also contained [ whose an optical information recording

medium is ] like the magnetic tape which can be stored not only to optical discs, such as CD-R and DVD-R, but to a cartridge in the tape of a base. It comprises a layer which turns into a light interference layer from the pigment layer, other organic materials, or the inorganic material which consists of organic-coloring-matter material. The recording layer which contains the monolayer in which pit formation is possible, or the pigment layer of two or more layers by laser radiation. For example, it adjusted a refractive index and thickness in order to adjust the optical physical property of an optical information recording medium in addition to this recording layer, the enhanced layer which consists of resin materials, the interlayer who provides between them when a base, a pigment layer, and a pigment layer are plurality further, etc. are contained, and these are named generically.

[0007]in this invention — inside of members forming of "optical information recording medium — at least — The above-mentioned base ... using resolvability polymer — ". It is shown about material of each class of other constructs besides a base that resolvability polymer may be used, and when it is neglected in a nature, a residue which serves as garbage for a long period of time can be lessened, so that it will be carried out, if many of layers of the construct comprise resolvability polymer. In this invention, saying "a base uses resolvability polymer whose some or all of the material is polymer which has either [ at least ] photodegradable or biodegradability." As a "base", a substrate for disks may be used, a tape may be sufficient, and other gestalten may be sufficient, and, saying "Some or all of the material ... resolvability polymer is used." For example, when considering it as a base which makes all of materials resolvability polymer and consists of the polymer about a base, Some materials may be made into resolvability polymer, it may be considered as a base which was used as a base which consists of composite of a Plastic solid which consists of resolvability polymer, and a Plastic solid of other materials, or was fabricated from a mixture of resolvability polymer and other materials, and the same may be said of other constructs.

[0008]As "resolvability polymer", it is the above-mentioned general formula as polymer of photodegradable and biodegradability which has photodegradable, biodegradability, or its both, and has photodegradable and biodegradability namely, on the other hand at least. An ethylenic copolymer, the above which are shown by [the-izing 1] [-izing 5] And the above-mentioned general formula An ethylenic copolymer, the above which consist of a predetermined repeating unit of [the-izing 6] [-izing 7] \*\*[-izing 8] And the above-mentioned general formula An ethylenic copolymer which consists of a predetermined repeating unit of [the-izing 9] can be mentioned. The above-mentioned general formula The above-mentioned general formula in which an ethylenic copolymer shown by [the-izing 1] is shown by X [-izing 2] -[-izing 4] And it has one substituent of the nitrile groups, and they are these general formulas. [-izing 2] -[-izing 4] is this general formula, respectively, although it has in a substituent an alkyl group of a hydrogen atom shown by R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub>, or the carbon numbers 1-3. [-izing 1] In order to come out and to obtain an ethylenic copolymer shown, they are ethylene and at least one sort of following general formulas. It is obtained by carrying out copolymerization of the compound expressed with [the-izing 10] under existence of a radical polymerization initiator.

[Formula 10]



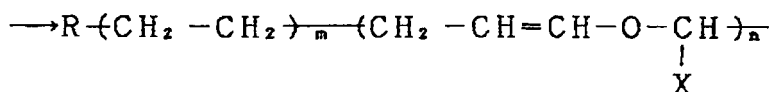
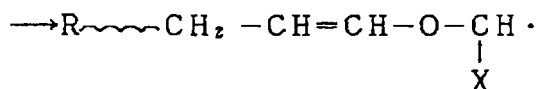
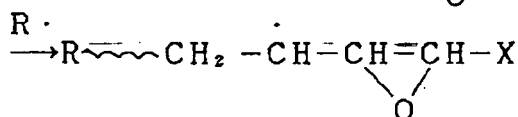
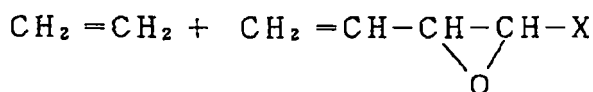
(However, X a general formula) The same thing as the thing of [the-izing 1] is expressed.

[0009] This general formula As a compound expressed with [the-izing 10], specifically 2-nitril 3-vinyloxirane, 2-acetoxy 3-vinyloxirane, 2-formyloxy 3-vinyloxirane, 2-propionyloxy 3-vinyloxirane, 2-formamido-3-vinyloxirane, 2-acetamido-3-vinyloxirane, 2-propionamide 3-vinyloxirane, 2-acetyl-3-vinyloxirane, 2-formyl-3-vinyloxirane, 2-propionyl-3-vinyloxirane, etc. can be mentioned. In the case of the copolymerization, copolymerization at least of other ethylenic unsaturated monomers of a kind of may be carried out to a copolymer to 10-mol %. As the ethylenic unsaturated monomer, the olefins of the carbon numbers 3-10. The vinyl ester of low-grade alkane carboxylic acid, acrylic acid (meta), They are ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid amide, such as ethylenic unsaturated carboxylic acid, such as maleic acid and fumaric acid, or anhydrides of those, low-grade alcohol ester of acrylic acid (meta), glycidyl (meta) acrylate, and acrylic acid (meta) amide. a chain transfer agent is used for a copolymerization reaction under existence of solvents, such as benzene, or absence if needed, for example using usually used radical polymerization initiators, such as peroxide, — the bottom of application of pressure, ordinary temperature — warming — it can carry out within a tub type or a tubular type reactor downward.

[0010] Thus, if an ethylenic copolymer obtained is heated under existence of oxygen, a carbonyl group will generate in a polymer molecule very promptly, and will become polymer which has functions, such as photodegradable, but. Various functional groups can be introduced into polymer using a reagent which furthermore reacts to hydrogen of an alpha position of a carbonyl group of this polymer, and a carbonyl group. The above-mentioned general formula In [the-izing 1], although 50-99.9y of x are 0.1-50, y is 0.3-20 preferably, and it is this general formula. As polymer expressed with [the-izing 1], 0.04-1.2 have preferred intrinsic viscosity in a decalin at 135 \*\*, and if 1.2 is exceeded, a moldability will fall. What has low intrinsic viscosity can be used as a constituent of constructs other than a base (for example, a protective layer etc.), intrinsic viscosity is high and a thing with a moldability can be used as bases, such as a substrate and a tape.

[0011] Above[-izing 5] And the above-mentioned general formula Each substituent an ethylenic copolymer which consists of a predetermined repeating unit of [the-izing 6] is indicated to be by the substituent X and this X is the above-mentioned general formula. the same thing as a thing of [the-izing 1] — expressing (substituent  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  also express the same thing) — for obtaining this ethylenic copolymer — ethylene — at least — the above-mentioned general formula Copolymerization of the compound expressed with [the-izing 10] is carried out under existence of a radical polymerization initiator. A polymerization mechanism of the copolymerization is the following reaction formula. It is shown by [the-izing 11].

[Formula 11]



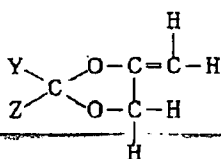
(I)

furthermore — have a carbon-carbon double bond of the polymer expressed with the above-mentioned (I), the growth polymer radical which has an ethylene radical in carbon at the end joins together, and a radical moves on the carbon atom of that another side — this radical — ethylene — or it describes above The monomer expressed with [the-izing 10] is attacked and branched chain grows. From this to the above-mentioned general formula the parenthesis document of the general formula showed the repeating unit expressed with [the-izing 6] — as — (a)–(a) (b)–(b) and (a)– it does not join together in the combination of (b). The above-mentioned general formula The reaction condition of the kind of the concrete compound expressed with [the-izing 10] and ethylenic unsaturated monomer which can carry out copolymerization and quantity, and others is the above-mentioned general formula. It is [ ethylene and ] the above-mentioned general formula at least about the compound of [the-izing 1]. It is the same as that of the case where it obtains from the compound of [the-izing 10], almost, and the copolymer obtained is described above. The content of the repeating unit expressed with [the-izing 5] is the 50 – 99.9–mol % and above general formula. 0.04–1.2 are preferred and the character of the copolymer of the content of the repeating unit expressed with [the-izing 6] is [ the solid phase viscosity in 0.1 – 50 mol % and a decalin / in / it is 0.3 – 20 mol % preferably, and / 135 \*\* of the copolymer ] also the above-mentioned general formula. It can be said that it is almost the same as the compound of [the-izing 1]. The above-mentioned general formula The compound of [the-izing 1] is equivalent to the compound of the above-mentioned (I), and is described above. [–izing 5] And the above-mentioned general formula The ethylenic copolymer which consists of a predetermined repeating unit of [the-izing 6], It can say that branched chain was further combined with the compound, the generation ratio of these compounds changes with reaction conditions, and it can be said that it becomes easy to generate the latter, so that an elevated temperature and high voltage are used, when [ general for example, ] a raw material monomer presentation is the same.

[0012]Above[–izing 7] \*\*[–izing 8] And the above-mentioned general formula In order to obtain an ethylenic copolymer which consists of a predetermined repeating unit of [the-izing 9], they are ethylene and at least one sort of following general formulas. Copolymerization of the compound expressed with [the-izing 12] is carried out under existence of a radical polymerization initiator.

[Formula 12]

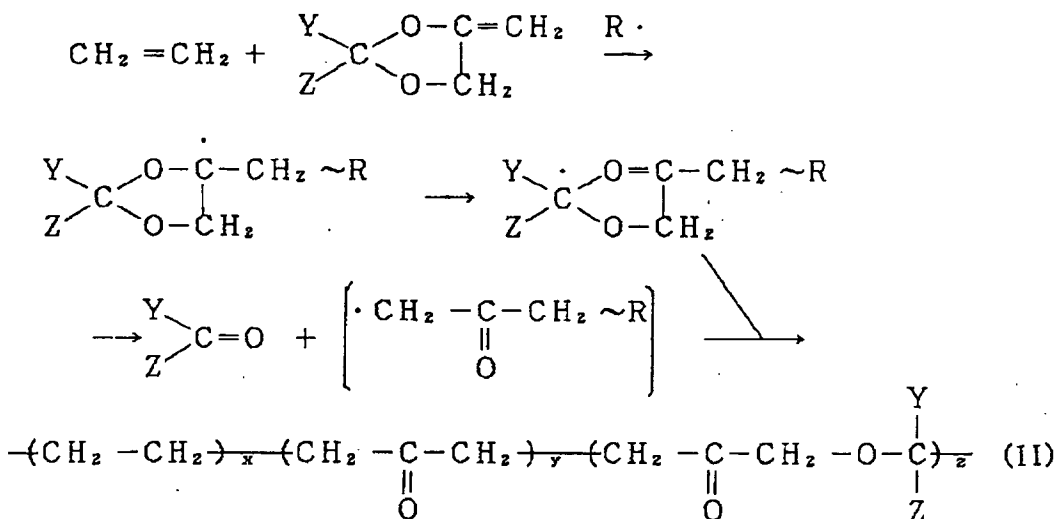




(However, Y and Z the above-mentioned general formula) The same thing as the thing of [the-izing 9] is expressed.

The polymerization mechanism is the following reaction formula. It is shown by [the-izing 13].

[Formula 13]



The above-mentioned general formula As a concrete compound expressed with [the-izing 12], 2,2-di-(n-heptyl)-4-methylene-1,3-dioxolane can be mentioned, for example. The reaction condition of the kind of ethylenic unsaturated monomer and quantity, and others which can carry out copolymerization is the above-mentioned general formula. It is [ ethylene and ] the above-mentioned general formula at least about the compound of [the-izing 1]. It is the same as that of the case where it obtains from the compound of [the-izing 10], almost, and the copolymer obtained is described above. the content of the repeating unit expressed with [the-izing 7] — 50 — 99.8-mol % — it describes above [-izing 8] And the above-mentioned general formula the content of the repeating unit expressed with [the-izing 9] — respectively — 0.1 — 40-mol % — they are 0.3 — 20-mol % preferably — and the above [-izing 8] And the above-mentioned general formula The total quantities of the repeating unit expressed with [the-izing 9] are 0.2 — 50-mol %, and, as for the solid phase viscosity in the decalin at 135 \*\* of the copolymer, 0.04–1.2 are preferred, it is 0.05–1.0 more preferably, and the character of the copolymer is also the above-mentioned general formula. It can be said that it has the almost same character as the compound of [the-izing 1].

[0013] Although each of above-mentioned ethylenic copolymers can be independent or more than one can be used together, other materials can be used together, unless transparency and a mechanical strength are spoiled as a material of a base, and unless the function is spoiled as a constituent of other constructs. For example, other olefin (\*\*) polymers, polyacrylonitrile, polyamide, Polycarbonate, ABS plastics, polystyrene, polyphenylene oxide, Polyvinyl alcohol system resin, VCM/PVC system resin, vinylidene chloride system

resin, Thermoplastics, petroleum resin, KUMARO indene resin and phenol resin, such as polyester system resin, thermosetting resin, such as melamine resin, and ethylene-propylene system copolymer rubber (EPR.) At least one sort, such as synthetic rubbers, such as SBR, such as EPDM, NBR, butadiene rubber, IIR, chloroprene rubber, polyisoprene rubber, and styrene butadiene styrene block copolymer, or crude rubber, can be mentioned. Various additive agents, such as ultraviolet inhibitor, a spray for preventing static electricity, an antioxidant, a plasticizer, a cellular inhibitor, a cross linking agent, and a dispersing agent, may be used together.

[0014] In this invention, a vinyl alcohol system polymer can also be mentioned as "biodegradable polymer." a number average degree of polymerization ( $P_n$ ) is 50 or less — a ratio of a weight average degree of polymerization ( $P_w$ ) to a number average degree of polymerization ( $P_n$ ) — a vinyl alcohol system polymer whose  $P_w/P_n$  is 1.3 or less is preferred. In order to obtain this special vinyl alcohol system polymer, a number average degree of polymerization ( $P_n$ ) is 50 or less — a ratio of a weight average degree of polymerization ( $P_w$ ) to a number average degree of polymerization ( $P_n$ ) — it is obtained, when  $P_w/P_n$  makes a poly aryl vinyl ether system polymer which is 1.3 or less react to sodium and saponifies it in liquid ammonia. The above-mentioned poly aryl vinyl ether system polymer is obtained by carrying out living cationic polymerization of the monomers, such as benzylvinyl ether. For example, in a nitrogen atmosphere and under complete dehydration conditions, using an organic aluminium reagent as an initiator, initiator concentration is set up more than 0.5 (a mol / monomer 1L), and it polymerizes. As a vinyl alcohol system polymer, it may have a constitutional unit which consists of a vinyl ether monomer and a monomer in which cation copolymerization is possible, for example, styrene, its derivative, isobutene, etc. besides a constitutional unit of vinyl alcohol. Also about such a vinyl alcohol system polymer, unless transparency and a mechanical strength are spoiled as a material of a base, Unless the function is spoiled as a constituent of other constructs, at least one sort of each of above-mentioned ethylenic copolymers, and resin and an additive agent which others described above can be used together. In order to raise intensity of a molded product which consists of material of each of above-mentioned ethylenic copolymers and a vinyl alcohol system polymer, chemical and a physical means of using a cross linking agent or irradiating with radiation may be used.

[0015] As a method of predicting an isotropic light scattering loss value from molecular structure of polymer, From molecular volume and molecular refraction, a value of isothermal compressibility and a refractive index estimates, and an isotropic scattering loss value is predicted from this value (N. Tanio and Y.Koike, Jpn.J.Appl.Phys., 36,743 (1997)). according to a scattering loss value predicted about poly methyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) from now on — more — low, in order to obtain scattering loss polymer, Isothermal compressibility and a refractive index are supposed that it is necessary to choose small polymer, and, as for the light scattering loss value, it specifically turns out about poly methyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) that the former is excellent in the latter about twice. Compared with polymer which has a repeating unit which has an aromatic ring, that transparency is large hears about polymer which does not have a repeating unit which has an aromatic ring from this report small [ a light scattering loss value ] therefore. If it carries out from this point, can say that it is preferred to use polymer which does not have a repeating unit which has an aromatic ring as for resolvability polymer used in this invention from a point of the transparency of a base, but. When it can be used and uses as a constituent of constructs other

than a base, it is good not to be necessarily polymer which is excellent in transparency, polymer which has an aromatic ring which is not excellent in transparency is also, and it is \*\* which is excellent in transparency or a mechanical strength also by polymer which has a repeating unit which has an aromatic ring. As polymer which has a repeating unit which has an aromatic ring, as the above-mentioned substituent X —

un-replacing or a substituted phenyl group (as a substituent — one piece or two low-grade alkyl groups (it may be the same or may differ).) a methoxy group, a nitrile group, an amino group, a nitro group, and a halogen atom are mentioned. Polymer which has alpha-naphthyl group and the substituent indicated to general formula (I) of beta-naphthyl group and other JP,62-260821,A, Polymer which may be the same or different as the above-mentioned substituents Y and Z and which has a substituent of un-replacing, a substituted phenyl group (a low-grade alkyl group, a halogen atom, a cyano group, or a methoxy group is mentioned as a substituent.), or 2-naphthyl group, respectively can be mentioned.

[0016]In this invention, as coloring matter used for a pigment layer, For example, cyanine systems, such as a metal-containing India aniline system and an India renin system, a phthalocyanine system, a naphthalocyanine system, the phenalene system, a naphthoquinone system, an anthraquinone system, a pyrylium system, azo, an AZURENIUMU system, and doria — a reel methane series, a poly methine system, SUKUWARIRIUMU system coloring matter, etc. — it can be independent or more than one can be used together. In order to manufacture an optical information recording medium of this invention, a coloring matter solution which dissolved coloring matter is prepared, and it applies to a substrate of translucency which consists of the various above-mentioned materials. To these coloring matter solutions, fluorine system solvents, such as chloroform, a dichloroethane, and fluorinated alcohol, Cellosolves, such as methyl ethyl ketone, dimethylformamide, methanol, toluene, cyclohexanone, an acetylacetone, diacetone alcohol, and methyl cellosolve, dioxane, etc. can be used. A track groove or a pit may be formed in a substrate, and it may have a signal required for an address signal. It is preferred to use a spin coat method for applying the above-mentioned coloring matter solution to a substrate. In this case, the thickness of a coating layer after desiccation can apply what is used conventionally. Other compounds, such as the other above-mentioned metal complex and singlet oxygen quencher, an optical absorption agent, and a radical scavenger (scavenger), may also be included in a light interference layer in this invention.

[0017]A reflecting layer other than the above-mentioned light interference layer may be provided, and a protective layer and a case where it has a protective layer in a substrates face (incidence side of a laser beam) further may be sufficient on the reflecting layer. Au, aluminum which were formed by vacuum evaporation, sputtering, etc. as a reflecting layer, Ag, Cu, Pt(s), and these high reflectivity material films that are metal membranes, such as other alloys and an alloy in which minor constituents other than these were added further, etc. respectively are mentioned, As a protective layer, a solution of radiation-curing type resin, such as ultraviolet curing type resin, is applied with a spin coat method etc. for protection of an optical information recording medium and weatherproof Hitoshi Kougami's purpose, and a coating layer which carried out radiation curing is mentioned. under the present circumstances, polymer concerning this invention mentioned above — as it is — or it denaturalizes, and it may be independent or may use together.

[0018]Thus, an optical disc which provided a light interference layer and a reflecting layer containing a pigment layer and in which a protective layer etc. were further provided on a substrate is obtained. An optical disc of other same composition or another composition with the light interference layer at least may

be pasted together, or it may paste together by making the substrate itself counter. As material for this lamination, and a method, ultraviolet curing resin, cationic hardening resin, a double-sided pressure sensitive adhesive sheet, the hot melt method, a spin coat method, the dispensing method (extrusion process), screen printing, a roll coat method, etc. are used. also in this case, polymer concerning this invention mentioned above — as it is — or it may denaturalize, and may use independently or may use together.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Although the following examples explain for details, If a substrate is fabricated as resolvability polymer using three kinds of ethylenic copolymers which have photodegradable and biodegradability and which were mentioned above, and the vinyl alcohol system polymer which has biodegradability and an optical disc is produced using this, Since it does not have a repeating unit which has an aromatic ring as these polymer was mentioned above, What [ has a molecular weight good transparency and large the intensity is also indicated to be with intrinsic viscosity ], When laying on the shelf of the used optical disc in which the substrate which can be enlarged when other structures use polymer of same class together is obtained and which both uses the substrate, it decomposes only by neglecting the optical disc in a nature, and can avoid remaining.

[0020]

[Example] As an ethylenic copolymer which has photodegradable [ as Example 1 – 5 resolvability polymer ], and a biodegradation student, it is the above-mentioned general formula. Polymer belonging to [the-izing 1] is used for the material for substrates. That is, as shown in Table 1, each ethylenic copolymer used for Examples 1–5 is obtained by the following manufacturing method and a refining method according to a presentation and other polymerization conditions of a raw material monomer, and a yield and description are shown about each. Inside of front, [eta] is the intrinsic viscosity in the decalin at 135 \*\* measured by the predetermined method, and a "comonomer" is the above-mentioned general formula. The monomer belonging to [the-izing 3] is shown. After each ethylenic copolymer fully replaces a metal autoclave type reactor with an agitator with a content volume of 320 ml with nitrogen and ethylene, The ethylene of the specified quantity was prepared, the di-tertiary-butyl peroxide (DTBP) which is a comonomer and a polymerization initiator was poured in by 39 g of 2:1 mixed liquor of benzene and n-hexane, and the polymerization was performed on condition of predetermined for 4.5 hours. When the average molecular weight of the generated polymer was comparatively high, it dissolved in the toluene which heated the polymer, and supplied in a lot of methanol after that, and after making precipitate and washing [ filter and ] polymer, vacuum drying was carried out and it refined. When the average molecular weight of the generated polymer was comparatively low, removal refining of an unreacted monomer, benzene, and the n-hexane mixed liquor was carried out for the polymer by scale loss pressing-down evaporation. Intrinsic viscosityMeasurement of [eta] dissolves polymer in a heating decalin by the concentration of 40 mg/20 ml, measures the relative viscosity (eta<sub>r</sub>) at 135 \*\* with a UBERODO viscosity meter, and asks for it with a following formula.

$[\eta] = (\ln \eta_r) / C$  (C is the concentration of a polymer solution, and g/100ml)

Refined polymer was molded into the sheet about 100 micrometers thick by heating compression, or it dissolved in the heating carbon tetrachloride, and this solution vaporized the after-dropping carbon tetrachloride on the halite board, the thin film of polymer was formed on the halite board, and infrared

spectroscopic analysis was conducted. Analysis by the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum at 80 °C was conducted as a solution which dissolved refined polymer in orthodichlorobenzene, and each ethylenic copolymer was checked.

[0021] The transparent substrate which consists of each ethylenic copolymer the above-mentioned Example 1 with 0.6 mm [ in thickness ] and an outer diameter [  $\phi$  ] (diameter) of 120 mm – for five in which the groove of 0.32-micrometer [ in width ], depth [ of 100 nm ], and pitch 0.74micrometer spiral shape was formed in the surface is fabricated by injection molding process. Next, TORIMECHIN system cyanine dye NK-2084 (made in a Japanese sensitizing dye research institute), Mix a metal complex by the weight ratio 95:5 as a SadamuMitsuyasu-ized agent, and this mixture Fluorinated alcohol, For example, it dissolves so that it may become 3% of the weight to 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro 1-propanol (it outlines made in Tokyo Chemicals and the following TFP), and the solution is applied with a spin coat method on the surface of a substrate, and the light interference layer which consists of a sensitizing dye film of 60 nm of thickness is formed.

[0022] On this light interference layer, the Au membrane of 80 nm of thickness is formed by sputtering process all over the field of 44mm $\phi$  to 117 mm $\phi$  of a substrate, and a reflecting layer is formed. Carry out the spin coat of ultraviolet-curing-resin SD-211 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) on this reflecting layer, that coat is made to irradiate with and harden ultraviolet rays, and the protective film of 5 micrometers of thickness is formed. After ultraviolet-curing-resin SD-318 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) is dropped on the light interference layer in which the protective film of this substrate and its protective film are not formed, After placing on it other substrates fabricated like the above and making the gap diffuse resin with a spin coat method, It is made to glare and harden from the substrate side on which ultraviolet rays were put again, the substrate piled-up by forming in the field of 32mm $\phi$  to 120 mm $\phi$  of the substrate from the beginning a glue line with a thickness of 25 micrometers which consists of resin is pasted together, and a bonding-type optical disc is produced.

[0023] Thus, the optical disc produced can be provided with the function as the modulation factor and other optical discs after a jitter and record, and a substrate has photodegradable and biodegradability from the characteristic of the material.

[0024] Example 6 acquired by making it the same except having changed polymerization conditions other than a raw material monomer presentation in Examples 1–5 shown in the six to example 10 table 1, respectively as shown in Table 2 – the ethylenic copolymer for ten (above) [–izing 5] And the above-mentioned general formula Except having used the copolymer of predetermined ratio within the limits of the repeating unit expressed with [the–izing 6], in a similar manner, each substrate is produced and each optical disc is further produced using each substrate. Thus, the optical disc produced can be provided with the function as the modulation factor and other optical discs after a jitter and record, and a substrate has photodegradable and biodegradability from the characteristic of the material.

[0025] The example 11 above [–izing 7] \*\*[–izing 8] And the above-mentioned general formula The repeating unit of [the–izing 9] uses for the material for substrates the ethylenic copolymer which consists of polymer belonging to predetermined ratio within the limits. As shown in Table 3, an ethylenic copolymer is obtained according to a presentation and other polymerization conditions of a raw material monomer, and the yield and description of the copolymer are also shown. Other polymerization conditions are the same as that of

the case of the above-mentioned Examples 1-5. Inside of front,  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity in the decalin at 135 °C measured by the above-mentioned method, and "a polymer presentation (mol %)" is the above-mentioned general formula. x of formula (II) of [the-izing 13], y, and z are shown. An optical disc is produced like Examples 1-5 except having used the above-mentioned material. Thus, the optical disc produced can be provided with the function as the modulation factor and other optical discs after a jitter and record, and a substrate has photodegradable and biodegradability from the characteristic of the material.

[0026] The ratio ( $P_w/P_n$ ) of a weight average degree of polymerization and a number average degree of polymerization uses for the material for substrates the vinyl alcohol system polymer which has a predetermined range as example 12 resolvability polymer. Namely, in the process of polymerizing the solution of benzylvinyl ether using a dichloride ethylammonium n-hexane solution, and saponifying the polymer with metallic sodium in liquid ammonia, By changing a reaction condition, three kinds of vinyl alcohol system polymers (all are degree % of 99.9 mol of quarrel) of  $P_n=9$ ,  $P_w/P_n=1.26$ ,  $P_n=18$ ,  $P_w/P_n=1.27$ ,  $P_n=46$ , and  $P_w/P_n=1.12$  are compounded, When intensity runs short about each, necessity is accepted, and they are other high-polymer vinyl alcohol system polymers (for example, by using together a vinyl alcohol system polymer ( $P_n=528$ ,  $P_w/P_n=1.19$ , and degree % of 99.9 mol of saponification) etc.). The substrate containing each of these  $P_n$  -  $P_n$  is produced. The detailed manufacturing method of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $P_n$  removed the water of adsorption in glass reaction vessels by preparing the glass reaction vessels which equipped the three-way cock, heating under a nitrogen gas atmosphere after a nitrogen purge, and drawing in with a vacuum pump. Next, a replaced injector is used with dry nitrogen and they are toluene 184mL, ethyl acetate 30mL, BEJIRU vinyl ether 30mL, and toluene solution 6mL (under a dry nitrogen atmosphere beforehand) of trifluoroacetic acid. In order of [ a part of ] toluene 13.5mL and the mixed liquor produced by doing trifluoroacetic acid 6mL mixing of, it added to the reaction vessel and the system of reaction was cooled using the ice bath. In the place where the degree of system internal temperature amounted to 0 °C, ethylaluminum dichloride n-hexane solution (1mol/L) 50mL was added, and the polymerization reaction was started. The polymerization reaction was suspended by pouring in methanol 50mL into the system of reaction 3 minutes afterward. After the polymerization reaction stop, after 5% of chloride washed twice and 2% of sodium hydroxide solution subsequently neutralized except for initiator residue, PBzVE(s) were collected by condensing and carrying out reduced pressure drying of the reaction mixture. Next, when the cleavage reaction of the ether bond of obtained PBzVE was described, after fully carrying out the nitrogen purge of the reaction vessel and cooling at -78 °C by a dry ice methanol cooling system, liquid ammonia of 1.2L was introduced. The dimethoxyethane solution of 10% of the concentration of the above-mentioned PBzVE 25g was dropped into the liquid ammonia which invested the metallic sodium 13.2g and assumed blue into the reaction vessel. It reacted by neglecting it for 3 hours after the end of dropping. After ending reaction, the ammonium acetate 45g was added into the reaction vessel, and the reaction was suspended. Next, after having added the distilled water of about 200 mL(s) in the reaction vessel after passing nitrogen and distilling off ammonia thoroughly in a reaction vessel, and filtering, the solvent was distilled off for filtrate using the rotating evaporator. After filtering the solution which dissolved the white solid obtained by the above-mentioned operation in distilled water 150mL, Cation exchange resin (DOWEX50WX8 and the H<sup>+</sup> type 1L were passed at the rate of /cm<sup>2</sup> by 1 - 2mL/, and were made to change the sodium ion and ammonium ion in solution into

a hydrogen ion) Next, by making it pass, the acetate ion in solution was removed to the anion exchange resin (IRA-400 and  $\text{OH}^-$  type) 1L, and the hydrogen ion was further neutralized to it. Next, water was distilled off for the solution which carried out ionic exchange using the rotating evaporator, and PVA was obtained by performing vacuum drying at 40  $^{\circ}\text{C}$ . The number average degree of polymerization ( $P_n$ ) calculated from the measured value by the  $^1\text{H-NMR}$  (nuclear magnetic resonance) about PVA was 9. The ratio ( $P_w/P_n$ ) with a number average degree of polymerization of the weight average degree of polymerization of the standard polystyrene conversion which used for the solvent THF of the polyvinyl acetate produced by acetylating the PVA with a conventional method, and was searched for by GPC measurement at 40  $^{\circ}\text{C}$  was 1.26.

[0027]The detailed manufacturing method of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$ , They are toluene 212mL, ethyl acetate 30mL, benzylvinyl ether 30mL, and trifluoroacetic acid toluene solution 3mL (under a dry nitrogen atmosphere beforehand) like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$ . In order of [ a part of ] toluene 13.5mL and the mixed liquor produced by doing trifluoroacetic acid 6mL mixing of, it added to the reaction vessel and the system of reaction was cooled using the ice bath. In the place where the degree of system internal temperature amounted to 0  $^{\circ}\text{C}$ , ethylaluminum dichloride n-hexane solution 25mL (1mol/L) was added, and the polymerization reaction was started. The polymerization reaction was suspended by pouring in methanol 20mL into the system of reaction 30 minutes afterward. PBzVE(s) were collected by refining like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$  hereafter. Next, when the cleavage reaction of the ether bond of obtained PBzVE was described, the nitrogen purge of the reaction vessel was fully carried out, it cooled at  $-78^{\circ}\text{C}$  by the dry ice methanol cooling system, and liquid ammonia of 1.2L was introduced. Into the liquid ammonia which invested the metallic sodium 13.2g and assumed blue into the reaction vessel, the 10% dimethoxyethane solution of the above-mentioned PBzVE25g was dropped. It reacted by neglecting it for 3 hours after the end of dropping. Next, PVA was obtained by refining like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$ .  $P_n$  calculated like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$  about the PVA was 18, and  $P_w/P_n$  was 1.27.

[0028]The detailed manufacturing method of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$ , They are toluene 228mL, ethyl acetate 30mL, benzylvinyl ether 30mL, and trifluoroacetic acid toluene solution 6mL (under a dry nitrogen atmosphere beforehand) like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$ . In order of [ a part of ] toluene 18.9mL and the mixed liquor produced by doing trifluoroacetic acid 0.6mL mixing of, it added to the reaction vessel and the system of reaction was cooled using the ice bath. In the place where the degree of system internal temperature amounted to 0  $^{\circ}\text{C}$ , ethylaluminum dichloride n-hexane solution (1mol/L) 25mL was added, and the polymerization reaction was started. The polymerization reaction was suspended by pouring in methanol 20mL into the system of reaction 30 minutes afterward. PBzVE(s) were collected by refining like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned  $^{**}$  hereafter. Next, when the cleavage reaction of the ether bond of obtained PBzVE was described, the nitrogen purge of the reaction vessel was fully carried out, it cooled at  $-78^{\circ}\text{C}$  by the dry ice methanol cooling system, and liquid ammonia of 1.2L was introduced. Into the liquid ammonia which invested the metallic sodium 13.2g and assumed blue into the reaction vessel, the dimethoxyethane solution of 10% of the concentration of the above-mentioned PBzVE25g was dropped. It reacted by neglecting it for 3 hours after the end of dropping. Next, PVA was obtained by refining like the

case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned \*\*. Pn calculated like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned \*\* about the PVA was 46, and Pw/Pn was 1.12.

[0029] The detailed manufacturing method of the above-mentioned vinyl alcohol system polymer used together, They are toluene 39.5mL, ethyl acetate 60mL, benzylvinyl ether 60mL, and trifluoroacetic acid toluene solution 6mL (under a dry nitrogen atmosphere beforehand) like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned \*\*. In order of [ a part of ] toluene 97mL and the mixed liquor produced by doing trifluoroacetic acid 0.6mL mixing of, it added to the reaction vessel and the system of reaction was cooled using the ice bath. In the place where the degree of system internal temperature amounted to 0 \*\*, ethylaluminum dichloride n-hexane solution (1mol/L) 6mL was added, and the polymerization reaction was started. The polymerization reaction was suspended by pouring in methanol 20mL into the system of reaction 30 minutes afterward. PBzVE(s) were collected by refining like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned \*\* hereafter. Next, when the cleavage reaction of the ether bond of obtained PBzVE was described, after fully carrying out the nitrogen purge of the reaction vessel, it cooled at -78 \*\* by the dry ice methanol cooling system, and liquid ammonia of 1.2L was introduced. Into the liquid ammonia which invested the metallic sodium 13.2g and assumed blue into the reaction vessel, the dimethoxyethane solution of 10% of the concentration of the above-mentioned PBzVE 25g was dropped. It reacted by neglecting it for 3 hours after the end of dropping. After ending reaction, the ammonium acetate 45g was added into the reaction vessel, and the reaction was suspended. Next, when a rotating evaporator is used for filtrate and a solvent is distilled off after filtering by adding in a reaction vessel with the distilled water of about 200 mL(s) after passing nitrogen the inside of reaction easy and distilling off ammonia thoroughly, it is condensed and becomes white suspension. It reprecipitated by supplying this in methanol of 4.5L. After making it air-dry, PVA was obtained by performing vacuum drying for two days in order to remove thoroughly the salt contained in a minute amount. Pn calculated like the case of the vinyl alcohol system polymer of the above-mentioned \*\* about the PVA was 528, and Pw/Pn was 1.19.

[0030] An optical disc is produced like Examples 1-5 except having used the above-mentioned material. Thus, the optical disc produced can be provided with the function as the modulation factor and other optical discs after a jitter and record, and a substrate has biodegradability from the characteristic of the material. At least about the resolvability polymer, the substrate obtained from the material containing resolvability polymer has resolvability, and can lessen the residue which is hard to disassemble. According to the result of having done the biodegradation activity examination using the PVA oxidative enzyme (PVA Dehydrogenase) which isolated the biodegradability of the item of the above-mentioned \*\* and the above-mentioned vinyl alcohol system polymer used together from PVA decomposing bacteria. Compared with the vinyl alcohol system polymer obtained by the usual radical polymerization, as for biodegradability, it is shown that the above-mentioned thing which uses together has the thing of about 3 times and the above-mentioned \*\* excellent in the thing of twice [ about ], the above-mentioned \*\*, and \*\* about 6 times.

[0031] "In each above-mentioned invention The above-mentioned base is constituted by some or all of the material using resolvability polymer which is polymer which has either [ at least ] photodegradable or biodegradability, Limitation of and this base having the intensity which is equal to the practical use at the time of the transparency in which record and reproduction are possible, and handling by a laser beam" may be added.



[0032]

[Effect of the Invention] According to this invention, it has resolvability, even if it neglects it in a nature, and generating of a public nuisance can be lessened, discarding treatment of a used product can be performed, the cost of the discarding treatment can be reduced, and the optical information recording medium which applies and can moreover manufacture the conventional manufacturing method without carrying out a major change can be provided.

[Table 1]

実施例	重合条件					生成ポリマー			
	原料モノマー		DTBP (g)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[η]	共単量体に 由来する単位 の含量 (モル%)	外観
	エチレン (g)	共単量体							
1	120	2-アセトキシ -3-ビニルオ キシラン 5g	0.35	135	900	12	0.29	0.8	白色 粉末
2	120	2-アセトアミ ド-3-ビニル オキシラン 3g	0.35	135	900	30	0.39	0.5	同上
3	120	2-アセチル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	31	0.42	0.4	同上
4	120	2-3,4-メチレ ンジオキシ-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	25	0.50	0.4	同上
5	120	2-ニトリル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	22	0.52	0.5	同上

[Table 2]

実施例	重合条件					生成ポリマー			
	原料モノマー		DTBP (g)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[η]	共単量体に 由来する単位 の含量 (モル%)	外観
	エチレン (g)	共単量体							
6	150	2-アセトキシ -3-ビニルオ キシラン 5g	0.18	170	2000	15	0.32	0.6	白色 粉末
7	150	2-アセトアミ ド-3-ビニル オキシラン 3g	0.18	170	2000	33	0.39	0.4	同上
8	150	2-アセチル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	35	0.50	0.3	同上
9	150	2-3,4-メチレ ンジオキシ-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	25	0.47	0.3	同上
10	150	2-ニトリル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	25	0.49	0.4	同上

[Table 3]

実施例	重合条件					生成ポリマー				
	原料モノマー		DTBP (ミ リモ ル)	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[ $\eta$ ]	ポリマー組成		
	エチレ ン(g)	共単量体						x	y	z
11	130	2,2 - ジ(n - ヘブチル) - 4 - メチレン - 1,3-ジオキソ ラン 10g	1.0	125	900	21	0.22	86.2 モル %	9.5 モル %	4.3 モル %

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-105945

(P2000-105945A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 A 4 J 0 0 5
// C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
65/26		65/26	5 D 0 2 9
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-288671	(71) 出願人	000204284 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野 6 丁目16番20号
(22) 出願日	平成10年9月28日 (1998. 9. 28)	(72) 発明者	新井 亨 東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	藤川 巖 東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
		(74) 代理人	100081112 弁理士 佐野 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 使用済の光情報記録媒体の廃棄処分を公害を発生することなく容易に行えるようにする。

【構成】 光情報記録媒体の少なくとも基体を光分解性及び生分解性の少なくとも一方を有する分解性ポリマーを用いて構成する。

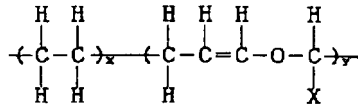
【効果】 上記目的を達成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に色素層を含む光干渉層を有する光情報記録媒体の構成体のうち少なくとも上記基体はその材料の一部又は全部が光分解性及び生分解性の少なくとも一方を有するポリマーである分解性ポリマーを用いて構成されている光情報記録媒体。

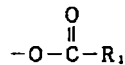
【請求項2】 分解性ポリマーは下記一般式〔化1〕で表されるエチレン共重合体である請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 【化1】



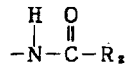
〔ただし、x、yはx+y=100とした時のそれぞれの繰り返し単位の個数を表わし、xは50～99.9、yは0.1～50の値であり、Xはニトリル基、下記一般式〔化2〕ないし〔化4〕のいずれかを表わす。〕

## 【化2】



〔ただし、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕、

## 【化3】



〔ただし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕、

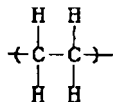
## 【化4】



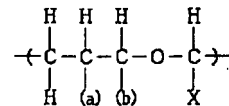
〔ただし、R<sub>3</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕〕

【請求項3】 分解性ポリマーは実質的に下記〔化5〕で表される繰り返し単位の含量が50～99.9モル%及び下記一般式〔化6〕で表される繰り返し単位の含量が0.1～50モル%から構成されているエチレン共重合体である請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 【化5】



## 【化6】



〔ただし、(a)及び(b)で表わした結合手は互いに(a)-(a)、(b)-(b)及び(a)-(b)の組合わせで結合することはないものとし、Xはニトリル基、下記一般式〔化2〕ないし〔化4〕のいずれかを表わす。〕

10 【化2】〔ただし、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕、

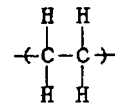
【化3】〔ただし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕、

【化4】〔ただし、R<sub>3</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。〕〕

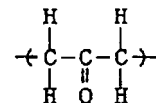
【請求項4】 分解性ポリマーは実質的に下記〔化7〕で表される繰り返し単位の含量が50～99.9モル%、下記〔化8〕及び下記一般式〔化9〕で表される繰り返し単位の含量が0.1～40モル%で、かつ下記

20 【化8】及び下記一般式〔化9〕の合計量が0.2～50モル%から構成されているエチレン共重合体である請求項1に記載の光情報記録媒体。

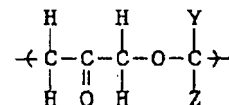
## 【化7】



## 【化8】



## 【化9】



40 〔ただし、Y、Zは同一又は異なる置換基であって、それぞれ炭素数1～7のアルキル基を表わすものとする。〕

【請求項5】 分解性ポリマーは生分解性を有するビニルアルコール系重合体である請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使用後の廃棄処分を行ない易いように自然環境下で分解し易い材料を用いた光情報記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】文字、図形等の画像や映像あるいは音声等のデータを記録し、再生する手段としては、波長770～830nmのレーザー光に対応した記録及び再生が可能な記録材料として例えばペンタメチン系シアニン色素を含有する記録層を有する光ディスクがCD-Rとして知られているが、このレーザー光より短波長の例えば620～690nmの赤色レーザー光により高密度記録及び再生が可能な光ディスクのDVD-R（デジタル・ビデオ・ディスクレコーダブル又はデジタルバーサタイル・ディスクレコーダブル）等がこれからの時代を担うメディアとして用いられるようになってきた。このようなCD-R、DVD-R等の光情報記録媒体は、基板上に色素を含有する記録層を設け、そのほかに必要に応じて反射層、さらには保護層等を設けたものであるが、その基板としては一般的にはポリカーボネート樹脂が用いられている。ポリカーボネート樹脂は、機械的強度（耐衝撃性）が大きく、光ディスクを扱うときに壊れ難い点と、レーザーで記録及び再生を行う場合の透明性に優れているためである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、使用済の光ディスクを廃棄処理するときに、自然の環境下に投棄した場合には、単に放置するだけでは分解され難く、特に全体の構成のうちで多くを占める基板は、それがポリカーボネート樹脂からなる場合には自然光による分解性や、微生物による分解性（生分解性）が乏しく、永くゴミとして残留するという問題がある。この問題を回避するために、焼却処理しようとする、と、燃焼時に発生するガスに有害な物質が含まれ、そのまま大気中に排出すると大気汚染の原因となり、環境保護の点から問題がある。また、使用済の光ディスクの基板をリサイクルして資源を有効利用することも考えられるが、使用済の基板からその材料の樹脂を再生すると、特にポリカーボネート樹脂の場合には、その再生した樹脂による基板は本来有している優れた透明性が著しく失われ、レーザーを使用した記録及び再生を行うCD-R等の基板としては透明性に問題がある。

【0004】本発明の第1の目的は、自然界に放置しても分解性を有する光情報記録媒体を提供することにある。本発明の第2の目的は、使用済の製品の廃棄処理を公害の発生を少なくして行なえる光情報記録媒体を提供することにある。本発明の第3の目的は、使用済の製品の廃棄処理のコストを低減できる光情報記録媒体を提供することにある。本発明の第4の目的は、従来の製造方法を大きな変更なく適用できる光情報記録媒体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、光分解性又は生分

解性のポリマーからなる材料を基体その他の光情報記録媒体の構成体に用いると、使用済の光情報記録媒体を単に自然界に放置するだけでその構成体を分解することができ、残留物を少なくすることができることを見出し、本発明をするに至った。したがって、本発明は、

（1）、基体上に色素層を含む干渉層を有する光情報記録媒体の構成体のうち少なくとも上記基体はその材料の一部又は全部が光分解性及び生分解性の少なくとも一方を有するポリマーである分解性ポリマーを用いて構成されている光情報記録媒体を提供するものである。また、本発明は、（2）、分解性ポリマーは下記一般式【化1】で表されるエチレン共重合体である上記（1）の光情報記録媒体、

【化1】〔ただし、 $x, y$  は  $x + y = 100$  とした時のそれぞれの繰返し単位の個数を表わし、 $x$  は 50～99、 $y$  は 0.1～50 の値であり、 $X$  はニトリル基、下記一般式【化2】ないし【化4】のいずれかを表わす。〕

【化2】（ただし、 $R_1$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、

【化3】（ただし、 $R_2$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、

【化4】（ただし、 $R_3$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、（3）、分解性ポリマーは実質的に下記【化5】で表される繰返し単位の含量が50～99.9モル%及び下記一般式【化6】で表される繰返し単位の含量が0.1～50モル%から構成されているエチレン共重合体である上記（1）の光情報記録媒体、

【化5】、

【化6】〔ただし、（a）及び（b）で表わした結合手は互いに（a）－（a）、（b）－（b）及び（a）－（b）の組合わせで結合することはないものとし、 $X$  はニトリル基、下記一般式【化2】ないし【化4】のいずれかを表わす。〕

【化2】（ただし、 $R_1$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、

【化3】（ただし、 $R_2$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、

【化4】（ただし、 $R_3$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表わす。）、（4）、分解性ポリマーは実質的に下記【化7】で表される繰返し単位の含量が50～99.9モル%、下記【化8】及び下記一般式【化9】で表される繰返し単位の含量が0.1～40モル%で、かつ下記【化8】及び下記一般式【化9】の合計量が0.2～50モル%から構成されているエチレン共重合体である上記（1）の光情報記録媒体、

【化7】、

【化8】、

【化9】（ただし、 $Y, Z$  は同一又は異なる置換基であ

って、それぞれ炭素数1～7のアルキル基を表わすものとする。)、(5) 分解性ポリマーは生分解性を有するビニルアルコール系重合体である上記(1)の光情報記録媒体を提供するものである。

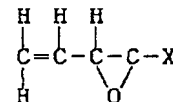
【0006】本発明において、光情報記録媒体とは、CD-R、DVD-R等の光ディスクのみならず、カートリッジに収納できる磁気テープのように基体のテープに有機色素の記録層を有する追記型のテープ状光情報記録媒体も含まれる。また、光干渉層とは、有機色素材料からなる色素層その他の有機材料あるいは無機材料からなる層から構成され、レーザー照射でピット形成可能な単一層又は複数層の色素層を含む記録層や、この記録層以外に光情報記録媒体の光学的物性を調整する目的で屈折率、膜厚を調整した例えば樹脂材料からなるエンハンス層、さらには基体と色素層、色素層が複数の場合にはその間に設ける中間層等も含まれ、これらを総称したものである。

【0007】本発明において、「光情報記録媒体の構成部材のうち少なくとも上記基体は・・・分解性ポリマーを用いて」とは、基体のほかに他の構成体の各層の材料についても分解性ポリマーを用いてもよいことを示し、その構成体の層の多くが分解性ポリマーで構成されればされるほど、自然界に放置した場合に長期間ゴミとなる残留物を少なくできる。また、本発明において、「基体はその材料の一部又は全部が光分解性及び生分解性の少なくとも一方を有するポリマーである分解性ポリマーを用いる」とは、「基体」としてはディスク用の基板でもよく、テープでもよく、その他の形態でもよく、「その材料の一部又は全部が・・・分解性ポリマーを用いる」とは、例えば基体については、材料の全部を分解性ポリマーとし、そのポリマーからなる基体とする場合と、材料の一部を分解性ポリマーとし、分解性ポリマーからなる成形体と他の材料の成形体の複合材からなる基体とするか、分解性ポリマーと他の材料との混合物から成形した基体とする場合があり、その他の構成体についても同様である。

【0008】「分解性ポリマー」としては、光分解性及び生分解性の少なくとも一方、すなわち、光分解性又は生分解性、あるいはその両方を有するものであり、光分解性及び生分解性を有するポリマーとしては、上記一般式【化1】で示されるエチレン共重合体、上記【化5】及び上記一般式【化6】の所定の繰返し単位からなるエチレン共重合体、上記【化7】、【化8】及び上記一般式【化9】の所定の繰返し単位からなるエチレン共重合体を挙げることができる。上記一般式【化1】で示されるエチレン共重合体は、Xで示される上記一般式【化2】～【化4】及びニトリル基のいずれかの置換基を有し、これらの一般式【化2】～【化4】はそれぞれR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>で示される水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を置換基に有するが、この一般式【化1】

で示されるエチレン共重合体を得るには、エチレンと少なくとも1種の下記一般式【化10】で表わされる化合物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合して得られる。

【化10】



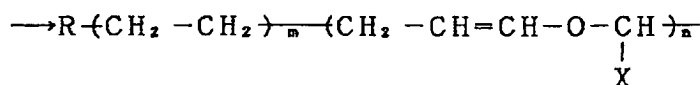
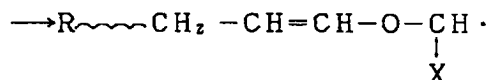
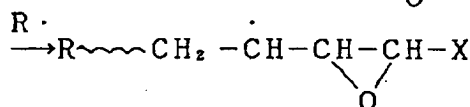
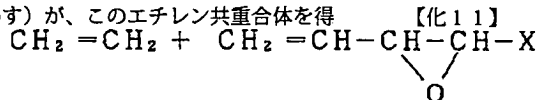
(ただし、Xは一般式【化1】のものと同一ものを表わす。)

【0009】この一般式【化10】で表わされる化合物としては、具体的には2-ニトリル-3-ビニルオキシラン、2-アセトキシ-3-ビニルオキシラン、2-ホルミルオキシ-3-ビニルオキシラン、2-プロピオニルオキシ-3-ビニルオキシラン、2-ホルムアミド-3-ビニルオキシラン、2-アセトアミド-3-ビニルオキシラン、2-プロピオンアミド-3-ビニルオキシラン、2-アセチル-3-ビニルオキシラン、2-ホルミル-3-ビニルオキシラン、2-プロピオノイル-3-ビニルオキシラン等を挙げることができる。その共重合の際、他の少なくとも一種のエチレン性不飽和単量体を共重合体に10モル%まで共重合してもよい。そのエチレン性不飽和単量体としては、炭素数3～10のオレフィン類、低級アルカンカルボン酸のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類又はその無水物類、(メタ)アクリル酸の低級アルコールエステル類、グリジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド類などである。共重合反応は、例えばペルオキシド等の通常用いるラジカル重合開始剤を用い、ベンゼン等の溶媒の存在下あるいは不存在下、必要に応じて連鎖移動剤を用い、加圧下、常温～加温下に槽型又は管型反応器内で行なうことができる。

【0010】このようにして得られるエチレン共重合体は、酸素の存在下に加熱すると、極めて速やかにポリマー分子中にカルボニル基が生成し、光分解性等の機能を有するポリマーとなるが、さらにこのポリマーのカルボニル基及びカルボニル基のα位の水素と反応する試薬を用いてポリマー中に種々の官能基を導入することができる。上記一般式【化1】において、xは50～99、

9、yは0.1～50であるが、yは好ましくは0.3～20であり、この一般式【化1】で表わされるポリマーとしては、135℃におけるデカリン中の固有粘度が0.04～1.2が好ましく、1.2を越えると成形性が低下する。固有粘度の低いものは基体以外の例えば保護層等の構成体の構成成分として利用でき、固有粘度が高く、成形性のあるものは基板やテープ等の基体として利用できる。

【0011】上記〔化5〕及び上記一般式〔化6〕の所定の繰返し単位からなるエチレン共重合体は、置換基X及びこのXで示される個々の置換基は上記一般式〔化1〕のものと同じものを表わす（置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>も同じものを表わす）が、このエチレン共重合体を得



(I)

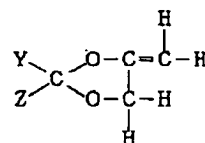
更に、上記（I）で表されるポリマーの炭素-炭素二重結合を有する一方の炭素に、末端にエチレンラジカルを持つ生長ポリマーラジカルが結合し、その他方の炭素原子上にラジカルが移り、このラジカルがエチレン又は上記〔化10〕で表わされるモノマーを攻撃し分岐鎖が生長する。このことから、上記一般式〔化6〕で表わされる繰返し単位において、同一一般式の括弧書で示したように、（a）-（a）、（b）-（b）及び（a）-（b）の組合わせで結合することはない。上記一般式〔化10〕で表される具体的化合物、共重合し得るエチレン性不飽和単量体の種類及び量、その他の反応条件は、上記一般式〔化1〕の化合物をエチレンと少なくとも上記一般式〔化10〕の化合物から得た場合とほぼ同様であり、また、得られる共重合体は上記〔化5〕で表される繰返し単位の含量が50～99.9モル%、上記一般式〔化6〕で表される繰返し単位の含量は0.1～50モル%、好ましくは0.3～20モル%であり、また、その共重合体の135℃におけるデカリン中の固相粘度は0.04～1.2が好ましく、その共重合体の性質も上記一般式〔化1〕の化合物とほぼ同じであるといえる。上記一般式〔化1〕の化合物は上記（I）の化合物に相当し、上記〔化5〕及び上記一般式〔化

るには、エチレンと少なくとも上記一般式〔化10〕で表わされる化合物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させる。その共重合の重合機構は下記反応式〔化11〕により示される。

6〕の所定の繰返し単位からなるエチレン共重合体は、その化合物にさらに分岐鎖を結合したものであることができ、反応条件によりこれらの化合物の生成比は異なり、一般的には例えば原料モノマー組成が同じ場合には高温、高圧にするほど後者を生成し易くなるといえる。

【0012】上記〔化7〕、〔化8〕及び上記一般式〔化9〕の所定の繰返し単位からなるエチレン共重合体を得るには、エチレンと少なくとも1種の下記一般式〔化12〕で表わされる化合物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させる。

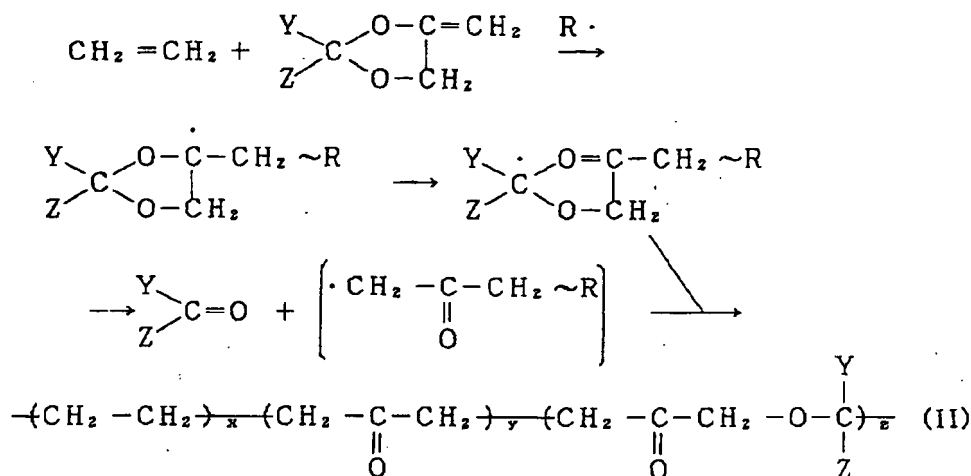
【化12】



（ただし、Y、Zは上記一般式〔化9〕のものと同じものを表わす。）

その重合機構は、下記反応式〔化13〕で示される。

【化13】



上記一般式〔化12〕で表わされる具体的な化合物としては、例えば2,2-ジ(n-ヘプチル)-4-メチレン-1,3-ジオキサランを挙げることができる。共重合し得るエチレン性不飽和単体の種類及び量、その他の反応条件は、上記一般式〔化1〕の化合物をエチレンと少なくとも上記一般式〔化10〕の化合物から得た場合とほぼ同様であり、また、得られる共重合体は上記〔化7〕で表される繰り返し単位の含量が50~99.8モル%、上記〔化8〕及び上記一般式〔化9〕で表される繰り返し単位の含量がそれぞれ0.1~40モル%、好ましくは0.3~20モル%であり、かつ上記〔化8〕及び上記一般式〔化9〕で表される繰り返し単位の合計量が0.2~50モル%であり、また、その共重合体の135℃におけるデカリン中の固相粘度は0.04~1.2が好ましく、より好ましくは0.05~1.0であり、その共重合体の性質も上記一般式〔化1〕の化合物とほぼ同じ性質を有するといえる。

【0013】上記の各エチレン共重合体は単独又は複数併用することができるが、基体の材料としては透明性及び機械的強度を損なわない限り、また、他の構成体の構成成分としてはその機能を損なわない限り、他の材料を併用することができる。例えば、他のオレフィン(共)重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリビニルアルコール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂、石油樹脂、クマロインデン樹脂やフェノール樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂、エチレン-プロピレン系共重合体ゴム(EPR、EPDM等)、SBR、NBR、ブタジエンゴム、IIR、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体等の合成ゴム又は天然ゴム等の少なくとも1種を挙げることができる。また、紫外線防止剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、分散剤等の各種添加剤を併用してもよい。

【0014】本発明においては、「生分解性ポリマー」として、ビニルアルコール系重合体も挙げることができる。例えば数平均重合度(Pn)が50以下であり、重量平均重合度(Pw)と数平均重合度(Pn)の比Pw/Pnが1.3以下であるビニルアルコール系重合体が好ましい。この特殊なビニルアルコール系重合体を得るには、例えば数平均重合度(Pn)が50以下であり、重量平均重合度(Pw)と数平均重合度(Pn)の比Pw/Pnが1.3以下であるポリアリールビニルエーテル系重合体を液体アンモニア中でナトリウムと反応させてケン化することによって得られる。上記のポリアリールビニルエーテル系重合体は、ベンジルビニルエーテルなどのモノマーをリビングカチオン重合することにより得られる。例えば窒素雰囲気中、完全脱水条件下で、有機アルミニウム試薬を開始剤として用い、開始剤濃度を0.5(モル/モノマー1L)以上に設定して重合する。ビニルアルコール系重合体としては、ビニルアルコールの構成単位のほかに、ビニルエーテル単量体、カチオン共重合が可能な単量体、例えばスチレン及びその誘導体、イソブテン等からなる構成単位を有していてもよい。このようなビニルアルコール系重合体についても、基体の材料としては透明性及び機械的強度を損なわない限り、また、他の構成体の構成成分としてはその機能を損なわない限り、上記の各エチレン共重合体の少なくとも1種や、その他の上記した樹脂、添加剤を併用することができる。なお、上記の各エチレン共重合体、ビニルアルコール系重合体の材料からなる成形物の強度を向上させるために、架橋剤を用いたり、放射線を照射する等の化学的、物理的手段を用いてもよい。

【0015】ポリマーの分子構造から等方性の光散乱損失値を予測する方法として、分子体積及び分子屈折より等温圧縮率及び屈折率の値が見積もられ、この値から等方性の散乱損失値が予測される(N. Tanio and Y. Koike, Jpn. J. Appl. Phys. s., 36, 743 (1997)。これからポリメタク



リル酸メチル (PMMA) とポリスチレン (PS) について予測した散乱損失値によれば、より低散乱損失なポリマーを得るためには、等温圧縮率及び屈折率が小さいポリマーを選択する必要があるとされており、具体的にはポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリスチレン (PS) についてその光散乱損失値は前者が後者の2倍ほど優れることが分かっている。この報告からは、芳香環を有する繰り返し単位を有しないポリマーは、芳香環を有する繰り返し単位を有するポリマーに比べて、光散乱損失値が小さく、したがって透明性が大きいということが窺われる。この点からすれば、基体の透明性の点から、本発明において用いる分解性ポリマーは芳香環を有する繰り返し単位を有しないポリマーを用いることが好ましいと言えるが、芳香環を有する繰り返し単位を有するポリマーでも透明性や機械的強度に優れるものは使用でき、また、基体以外の構成体の構成成分として用いる場合には必ずしも透明性に優れるポリマーでなくともよく、透明性の優れない芳香環を有するポリマーでもよい。芳香環を有する繰り返し単位を有するポリマーとしては、上記置換基Xとして未置換又は置換フェニル基(置換基としては1個又は2個(同一でも異なってもよい)の低級アルキル基、メトキシ基、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。)、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基その他の特開昭62-260821号公報の一般式(I)に記載されている置換基を有するポリマー、上記置換基Y、Zとして同一又は異なってもよい、それぞれ未置換又は置換フェニル基(置換基としては低級アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはメトキシ基が挙げられる。)、又は2-ナフチル基の置換基を有するポリマーを挙げることができる。

【0016】本発明において、色素層に用いる色素としては、例えば含金属インドアニリン系、インドレニン系等のシアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、フェナレン系、ナフトキノロン系、アントラキノロン系、ピリリウム系、アゾ系、アズレニウム系、トリアールメタン系、ポリメチン系、スクワリリウム系色素等を単独又は複数併用することができる。本発明の光情報記録媒体を製造するには、色素を溶解した色素溶液を調製し、上記の各種材料からなる透光性の基板に塗布する。これらの色素溶液にはクロロホルム、ジクロロエタン、フッ素化アルコール等のフッ素系溶剤、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メタノール、トルエン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、ジオキサン等を用いることができる。基板にはトラック溝あるいはピットが形成されていてもよく、また、アドレス信号に必要な信号を有するものでもよい。また、上記色素溶液を基板に塗布するにはスピンコート法を用いることが好ましい。この場合乾燥後の塗布層の厚さは従来用いられているものも適用できる。また、本発明における

光干渉層には上記の金属錯体その他の一重項酸素クエンチャー、光吸収剤、ラジカルスクベンジャー(捕捉剤)等の他の化合物を含んでもよい。

【0017】上記の光干渉層のほかに反射層を設けてもよく、また、その反射層の上に保護層、さらには基板面(レーザー光の入射側)に保護層を有する場合でよい。反射層としては、蒸着、スパッタリング等により形成したAu、Al、Ag、Cu、Pt、これらの各々その他の合金、さらにはこれら以外の微量成分が添加された合金等の金属膜等の高反射率材料膜が挙げられ、保護層としては光情報記録媒体の保護と耐候性の向上等の目的で紫外線硬化型樹脂等の放射線硬化型樹脂の溶液をスピンコート法等により塗布し、放射線硬化させた塗布層が挙げられる。この際、本発明に係わる上述したポリマーをそのままあるいは変性して、単独あるいは併用してもよい。

【0018】このようにして基板の上に色素層を含む光干渉層、反射層を設け、さらには保護層などが設けられた光ディスクが得られる。その光干渉層を少なくとも有した他の同様な構成あるいは別の構成の光ディスクを貼り合わせたり、あるいは基板そのものを対向させて貼り合わせたりしてもよい。この貼り合わせのための材料、方法としては、紫外線硬化樹脂、カチオン性硬化樹脂、両面粘着シート、ホットメルト法、スピンコート法、デイスベンス法(押し出し法)、スクリーン印刷法、ロールコート方式等が用いられる。この場合にも、本発明に係わる上述したポリマーをそのまま、あるいは変性して単独で用い、あるいは併用してもよい。

【0019】

【発明の実施の形態】詳細は以下の実施例により説明するが、分解性ポリマーとして、光分解性及び生分解性を有する上述した3種類のエチレン共重合体、生分解性を有するビニルアルコール系重合体を用いて基板を成形し、これを用いて光ディスクを作製すると、これらのポリマーは上述したように芳香環を有する繰り返し単位を有しないので、透明性がよく、その強度も固有粘度で示される分子量の大きいものや、他の構造が同類のポリマーを併用することにより大きくすることができる基板が得られるとともに、その基板を使用した使用済の光ディスクを廃棄処分するときに、その光ディスクを自然界に放置するだけで分解し、残留しないようにすることができる。

【0020】

【実施例】実施例1~5

分解性ポリマーとしての光分解性及び生分解性を有するエチレン共重合体として、上記一般式【化1】に属するポリマーを基板用の材料に用いる。すなわち、表1に示すように、実施例1~5に用いる各エチレン共重合体は、原料モノマーの組成その他の重合条件に従って、下記製造方法及び精製方法により得られ、それぞれについ

て収量及び性状が示される。表中、 $[\eta]$ は所定の方法で測定した135℃におけるデカリン中の固有粘度であり、「共単量体」は上記一般式〔化3〕に属するモノマーを示す。各エチレン共重合体は、内容積320mlの攪拌機付き金属製オートクレープ型反応器を窒素及びエチレンにて十分に置換した後、所定量のエチレンを仕込み、共単量体及び重合開始剤であるジ・ターシャリ・ブチルパーオキサイド(DTBP)をベンゼンとn-ヘキサンとの2:1混合液39gにより注入し、所定の条件で4.5時間重合を行なった。生成したポリマーの平均分子量が比較的高い場合は、そのポリマーを加熱したトルエンに溶解し、その後多量のメタノール中に投入してポリマーを沈殿させ、濾過、洗浄した後、真空乾燥して精製した。また、生成したポリマーの平均分子量が比較的低い場合には、そのポリマーを加熱減圧下エバポレーションにより未反応モノマー、ベンゼン、n-ヘキサン混合液を除去精製した。固有粘度 $[\eta]$ の測定は、ポリマーを40mg/20mlの濃度で加熱デカリンに溶解し、ウベロード粘度計により135℃における相対粘度( $\eta_r$ )を測定し、次式により求める。

$[\eta] = (1/\eta_r) / C$  (Cはポリマー溶液の濃度、g/100ml)

また、精製したポリマーを加熱圧縮により厚さ約100 $\mu$ mのシートに成型するかあるいは加熱四塩化炭素に溶解し、この溶液を岩塩板上に滴下後四塩化炭素を揮散させて岩塩板上にポリマーの薄膜を形成し、赤外分光分析を行なった。更に、精製したポリマーをオルソジクロロベンゼンに溶解した溶液として80℃における<sup>13</sup>C-NMRスペクトルによる分析を行ない各エチレン共重合体を確認した。

【0021】表面に幅0.32 $\mu$ m、深さ100nm、ピッチ0.74 $\mu$ mのスパイラル状のグループが形成された厚さ0.6mm、外径(直径)120mm $\phi$ の上記実施例1~5用の各エチレン共重合体からなる透明な基板を射出成形法により成形する。次に、トリメチン系シアニン色素NK-2084(日本感光色素研究所製)と、光安定化剤として金属錯体を重量比95:5で混合し、この混合物をフッ素化アルコール、例えば2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール(東京化成社製、以下TFPと略記する)に3重量%になるように溶解し、その溶液を基板の表面にスピンコート法で塗布し、膜厚60nmの感光色素膜からなる光干渉層を形成する。

【0022】この光干渉層上に基板の4.4mm $\phi$ から117mm $\phi$ の領域の全面にスパッタリング法により膜厚80nmのAu膜を成膜し、反射層を形成する。また、この反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-211(大日本インキ化学工業社製)をスピンコートし、その塗膜に紫外線を照射して硬化させ、膜厚5 $\mu$ mの保護膜を形成する。さらに、この基板の保護膜及びその保護膜が形成さ

れていない光干渉層の上に紫外線硬化樹脂SD-318(大日本インキ化学工業社製)を滴下した後、上記と同様に成形した他の基板をその上に置き、その間にスピンコート法により樹脂を拡散させた後、再度紫外線を重ねた基板側から照射して硬化させ、当初からの基板の32mm $\phi$ から120mm $\phi$ の領域に樹脂からなる厚さ25 $\mu$ mの接着層を形成することにより重ねた基板を貼り合わせ、貼り合わせ型の光ディスクを作製する。

【0023】このようにして作製される光ディスクは、ジッター、記録後の変調度その他の光ディスクとしての機能を備えることができ、また、基板はその材料の特性から光分解性、生分解性を有する。

【0024】実施例6~10

表1に示す実施例1~5において、それぞれ原料モノマー組成以外の重合条件を表2に示すように変えた以外は同様にして得られた実施例6~10用のエチレン共重合体(上記〔化5〕及び上記一般式〔化6〕で表される繰り返し単位の所定範囲内の共重合体)を用いたこと以外は同様にして、それぞれの基板を作製し、さらにそれぞれの基板を用いてそれぞれの光ディスクを作製する。このようにして作製される光ディスクは、ジッター、記録後の変調度その他の光ディスクとしての機能を備えることができ、また、基板はその材料の特性から光分解性、生分解性を有する。

【0025】実施例11

上記〔化7〕、〔化8〕及び上記一般式〔化9〕の繰り返し単位が所定範囲内に属するポリマーからなるエチレン共重合体を基板用の材料に用いる。表3に示すように、エチレン共重合体は原料モノマーの組成その他の重合条件に従って得られ、その共重合体の収量及び性状も示されている。なお、その他の重合条件は上記実施例1~5の場合と同様である。表中、 $[\eta]$ は上記の方法で測定した135℃におけるデカリン中の固有粘度であり、「ポリマー組成(モル%)」は上記一般式〔化13〕の式(II)のx、y、zを示す。上記材料を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして、光ディスクを作製する。このようにして作製される光ディスクは、ジッター、記録後の変調度その他の光ディスクとしての機能を備えることができ、また、基板はその材料の特性から光分解性、生分解性を有する。

【0026】実施例12

分解性ポリマーとして重量平均重合度と数平均重合度との比( $P_w/P_n$ )が所定の範囲を有するビニルアルコール系重合体を基板用の材料に用いる。すなわち、ベンジルビニルエーテルの溶液を二塩化エチルアンモニウムn-ヘキサン溶液を用いて重合し、その重合物を液体アンモニア中の金属ナトリウムでケン化する工程において、反応条件を変えることにより、①  $P_n=9$ 、 $P_w/P_n=1.26$ 、②  $P_n=18$ 、 $P_w/P_n=1.27$ 、③  $P_n=46$ 、 $P_w/P_n=1.12$ の3

種類のビニルアルコール系重合体（いずれもケン化度99.9モル%）を合成し、それぞれについて強度が不足する場合には必要に応じて高重合度の他のビニルアルコール系重合体（例えばビニルアルコール系重合体（ $P_n = 528$ 、 $P_w/P_n = 1.19$ 、ケン化度99.9モル%）等を併用することによりこれらの①～③のそれぞれを含有する基板を作製する。上記①のビニルアルコール系重合体の詳細な製造方法は、三方活栓を装備したガラス製反応容器を準備し、窒素置換後、窒素ガス雰囲気下で加熱し、真空ポンプで吸引することによって、ガラス製反応容器内の吸着水を除いた。次に、乾燥窒素で置換済みの注射器を用いて、トルエン184 mL、酢酸エチル30 mL、ベジルビニルエーテル30 mL、トリフルオロ酢酸のトルエン溶液6 mL（予め乾燥窒素雰囲気下で、トルエン13.5 mL及びトリフルオロ酢酸6 mL混合して得られた混合液の一部）の順序で、反応容器に添加し、反応系を氷浴を用いて冷却した。系内温度が0℃に達したところで、二塩化エチルアルミニウム $n$ -ヘキサン溶液（1 mol/L）50 mLを加えて重合反応を開始した。3分後、メタノール50 mLを反応系中に注入することにより、重合反応を停止した。重合反応停止後、5%の塩酸で2回洗浄して開始剤残渣を除き、次いで2%の水酸化ナトリウム溶液で中和した後、反応液を濃縮し減圧乾燥することにより、PBzVEを回収した。次に、得られたPBzVEのエーテル結合の開裂反応について述べると、反応容器を十分に窒素置換し、ドライアイス-メタノール冷却系で-78℃に冷却した後、1.2 Lの液体アンモニアを導入した。反応容器中に、金属ナトリウム13.2 gを投入し青色を呈した液体アンモニア中に、上記のPBzVE 25 gの濃度10%のジメトキシエタン溶液を滴下した。滴下終了後、3時間放置し反応を行った。反応終了後、酢酸アンモニウム45 gを反応容器中に加えて反応を停止した。次に、反応容器中に窒素を通過させてアンモニアを完全に留去した後、約200 mLの蒸留水を反応容器内に添加し、濾過を行った後、濾液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒の留去を行った。上記の操作によって得られた白色固体を蒸留水150 mLに溶解した溶液を濾過した後に、陽イオン交換樹脂（DOWEX 50WX8、H<sup>+</sup>型1 Lに、1~2 mL/分/cm<sup>2</sup>の速度で通過させ、水溶液中のナトリウムイオン及びアンモニウムイオンを、水素イオンに変換させた。次に、陰イオン交換樹脂（IRA-400、OH<sup>-</sup>型）1 Lに、通過させることにより、水溶液中の酢酸イオンを除去し、さらに水素イオンの中和を行った。次に、イオン交換した溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて、水を留去し、さらに40℃で真空乾燥を行うことにより、PVAが得られた。そのPVAについての<sup>1</sup>H-NMR（核磁気共鳴）による測定値から求めた数平均重合度（ $P_n$ ）は9であった。また、そのPVAを常法により酢化して得られた

ポリ酢酸ビニルのTHFを溶媒に用いて40℃でのGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均重合度は数平均重合度との比（ $P_w/P_n$ ）は1.26であった。

【0027】上記②のビニルアルコール系重合体の詳細な製造方法は、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、トルエン212 mL、酢酸エチル30 mL、ベンジルビニルエーテル30 mL、トリフルオロ酢酸トルエン溶液3 mL（予め乾燥窒素雰囲気下で、トルエン13.5 mL及びトリフルオロ酢酸6 mL混合して得られた混合液の一部）の順序で、反応容器に添加し、反応系を氷浴を用いて冷却した。系内温度が0℃に達したところで、二塩化エチルアルミニウム $n$ -ヘキサン溶液25 mL（1 mol/L）を加えて重合反応を開始した。30分後、メタノール20 mLを反応系中に注入することにより、重合反応を停止した。以下、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして精製することにより、PBzVEを回収した。次に、得られたPBzVEのエーテル結合の開裂反応について述べると、反応容器を十分に窒素置換し、ドライアイス-メタノール冷却系で-78℃に冷却し、1.2 Lの液体アンモニアを導入した。反応容器の中に金属ナトリウム13.2 gを投入し青色を呈した液体アンモニア中に、上記のPBzVE 25 gの10%ジメトキシエタン溶液を滴下した。滴下終了後、3時間放置し反応を行った。次に、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして精製することにより、PVAが得られた。そのPVAについて、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、求めた $P_n$ は18であり、 $P_w/P_n$ は1.27であった。

【0028】上記③のビニルアルコール系重合体の詳細な製造方法は、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、トルエン228 mL、酢酸エチル30 mL、ベンジルビニルエーテル30 mL、トリフルオロ酢酸トルエン溶液6 mL（予め乾燥窒素雰囲気下で、トルエン18.9 mL及びトリフルオロ酢酸0.6 mL混合して得られた混合液の一部）の順序で、反応容器に添加し、反応系を氷浴を用いて冷却した。系内温度が0℃に達したところで、二塩化エチルアルミニウム $n$ -ヘキサン溶液（1 mol/L）25 mLを加えて重合反応を開始した。30分後、メタノール20 mLを反応系中に注入することにより、重合反応を停止した。以下、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして精製することにより、PBzVEを回収した。次に、得られたPBzVEのエーテル結合の開裂反応について述べると、反応容器を十分に窒素置換し、ドライアイス-メタノール冷却系で-78℃に冷却し、1.2 Lの液体アンモニアを導入した。反応容器の中に金属ナトリウム13.2 gを投入し青色を呈した液体アンモニア中に、上記のPBzVE 25 gの濃度10%のジメトキシエタン

溶液を滴下した。滴下終了後、3時間放置し反応を行った。次に、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして精製することにより、PVAが得られた。そのPVAについて、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、求めたPnは46であり、Pw/Pnは1.12であった。

【0029】併用する上記ビニルアルコール系重合体の詳細な製造方法は、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、トルエン39.5mL、酢酸エチル60mL、ベンジルビニルエーテル60mL、トリフルオロ酢酸トルエン溶液6mL（予め乾燥窒素雰囲気下で、トルエン97mL及びトリフルオロ酢酸0.6mL混合して得られた混合液の一部）の順序で、反応容器に添加し、反応系を氷浴を用いて冷却した。系内温度が0℃に達したところで、二塩化エチルアルミニウムn-ヘキサン溶液（1mol/L）6mLを加えて重合反応を開始した。30分後、メタノール20mLを反応系中に注入することにより、重合反応を停止した。以下、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして精製することにより、PBzVEを回収した。次に、得られたPBzVEのエーテル結合の開裂反応について述べると、反応容器を十分に窒素置換した後、ドライアイス-メタノール冷却系で-78℃に冷却し、1.2Lの液体アンモニアを導入した。反応容器の中に金属ナトリウム13.2gを投入し青色を呈した液体アンモニア中に、上記のPBzVE25gの濃度10%のジメトキシエタン溶液を滴下した。滴下終了後、3時間放置し反応を行った。反応終了後、酢酸アンモニウム45gを反応容器中に加えて反応を停止した。次に、反応容易中に窒素を通過させて、アンモニアを完全に留去した後、約200mLの蒸留水で反応容器内に添加し、濾過を行った後に濾液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒の留去を行ったところ、濃縮されて白色の懸濁液となる。これを4.5Lのメタノール中に投入して、再沈を行った。風

乾させた後、微量に含まれる塩を完全に除く目的で、2日間真空乾燥を行うことにより、PVAが得られた。そのPVAについて、上記①のビニルアルコール系重合体の場合と同様にして、求めたPnは528であり、Pw/Pnは1.19であった。

【0030】上記材料を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、光ディスクを作製する。このようにして作製される光ディスクは、ジッター、記録後の変調度その他の光ディスクとしての機能を備えることができ、また、基板はその材料の特性から生分解性を有する。分解性ポリマーを含有する材料から得られる基板は少なくともその分解性ポリマーについては分解性を有し、分解し難い残留物を少なくすることができる。なお、上記①～③及び併用する上記ビニルアルコール系重合体の単品の生分解性をPVA分解菌より単離したPVA酸化酵素（PVA Dehydrogenase）を用いて生分解活性試験を行った結果によれば、通常のラジカル重合により得られたビニルアルコール系重合体に比べると、生分解性は上記併用するものが約2倍、上記①、③のものが約3倍、上記②のものが約6倍優れていることが示されている。

【0031】上記各発明において、「上記基体はその材料の一部又は全部に光分解性及び生分解性の少なくとも一方を有するポリマーである分解性ポリマーを用いて構成されており、かつ該基体はレーザー光により記録及び再生が可能である透明性と取扱時における実用に耐える強度を有する」の限定を加えてもよい。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、自然界に放置しても分解性を有し、使用済の製品の廃棄処理を公害の発生を少なくして行なえ、その廃棄処理のコストを低減でき、しかも従来の製造方法を大きな変更をすることなく適用して製造できる光情報記録媒体を提供することができる。

【表1】

実施例	重合条件					生成ポリマー			
	原料モノマー		DTBP (g)	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[η]	共単量体に 由来する単 位の含量 (モル%)	外観
	エチレ ン(g)	共単量体							
1	120	2-アセトキシ -3-ビニルオ キシラン 5g	0.35	135	900	12	0.29	0.8	白色 粉末
2	120	2-アセトアミ ド-3-ビニル オキシラン3g	0.35	135	900	30	0.39	0.5	同上
3	120	2-アセチル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	31	0.42	0.4	同上
4	120	2-3,4-メチレ ンジオキシ-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	25	0.50	0.4	同上
5	120	2-ニトリル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.35	135	900	22	0.52	0.5	同上

【表2】

実施例	重合条件					生成ポリマー			
	原料モノマー		DTBP (g)	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[η]	共単量体に 由来する単 位の含量 (モル%)	外観
	エチレ ン(g)	共単量体							
6	150	2-アセトキシ -3-ビニルオ キシラン 5g	0.18	170	2000	15	0.32	0.6	白色 粉末
7	150	2-アセトアミ ド-3-ビニル オキシラン3g	0.18	170	2000	33	0.39	0.4	同上
8	150	2-アセチル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	35	0.50	0.3	同上
9	150	2-3,4-メチレ ンジオキシ-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	25	0.47	0.3	同上
10	150	2-ニトリル-3 -ビニルオキ シラン 3g	0.18	170	2000	25	0.49	0.4	同上

【表3】

実施例	重合条件					生成ポリマー				
	原料モノマー		DTBP (ミ リ モ ル)	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	[η]	ポリマー組成		
	エチレ ン(g)	共単量体						x	y	z
11	130	2,2-ジ(n- ヘプチル)-4 -メチレン- 1,3-ジオキシ ラン 10g	1.0	125	900	21	0.22	86.2 モル %	9.5 モル %	4.3 モル %

フロントページの続き

(72)発明者 渋谷 和行  
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘  
電株式会社内

(72)発明者 清岡 康一  
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘  
電株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA05 AA11 BB01 BD05  
4J032 AA34 AA42 AB04 AB36 AC03  
AC32 AC33 AD46 AE14 AF08  
5D029 KA01 KA08 KA12 KC20